

**METALLIC SURFACE TREATED STEEL SHEET**

Publication number: JP2002275653

Publication date: 2002-09-25

Inventor: YAMAMOTO MASATO; HARUTA YASUHIKO; AKUI JUN; ISOZAKI OSAMU

Applicant: KANSAI PAINT CO LTD

Classification:

- international: C23C18/12; C23C22/07; C23C22/12; C23C22/83; C23C28/00; C23C18/00; C23C22/05; C23C22/82; C23C28/00; (IPC1-7): C23C22/83; C23C18/12; C23C22/07; C23C22/12; C23C28/00

- European:

Application number: JP20010074961 20010315

Priority number(s): JP20010074961 20010315

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP2002275653**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a metallic surface treated steel sheet which has excellent corrosion resistance and hydrophilic properties, and has not environmental problems. **SOLUTION:** The metallic surface treated steel sheet is obtained by forming a film of a post-treatment agent containing (A) a water based solution containing titanium obtained by reacting at least one kind of titanium compound selected from hydrolyzable titanium compounds, hydrolyzable titanium compound low condensation products, titanium hydroxide and titanium hydroxide low condensation products with a hydrogen peroxide solution, (B) at least one kinds of compound selected from phosphoric compounds, metallic hydrofluoric acids and metallic hydrofluorides, and (C) a water based organic high molecular compound stable at pH  $\leq 7$  on the surface of a phosphate treatment film on a metallic surface.

.....  
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



文献 11

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-275653

(P2002-275653A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 2 3 C	22/83	C 2 3 C	22/83
	18/12		18/12
	22/07		22/07
	22/12		22/12
	28/00		28/00
			C
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-74961(P2001-74961)

(22) 出願日 平成13年3月15日 (2001.3.15)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 山本 真人

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 春田 泰彦

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 阿久井 潤

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属表面処理鋼板

(57) 【要約】

【課題】 耐食性及び親水性に優れ、且つ環境保全の面から問題のない金属表面処理鋼板を提供すること。

【解決手段】 金属表面のリン酸塩処理皮膜表面に、

(A) 加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B) リン酸系化合物、金属非化水素酸及び金属非化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C) P H 7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有する後処理剤の皮膜を形成してなることを特徴とする金属表面処理鋼板。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属表面のリン酸塩処理皮膜上に、

(A) 加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B) リン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C) PH 7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有する後処理剤の皮膜を形成してなることを特徴とする金属表面処理鋼板。

【請求項2】 水性液(A)が、酸化チタンゾルの存在下で、加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低縮合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液(A-1)であることを特徴とする請求項1に記載の金属表面処理鋼板。

【請求項3】 水性液(A)が、過酸化水素水中にチタン化合物を添加して製造されたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の金属表面処理鋼板。

【請求項4】 加水分解性チタン化合物が、加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の金属表面処理鋼板。

【請求項5】 加水分解性チタン化合物低縮合物が、加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーの低縮合物であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の金属表面処理鋼板。

【請求項6】 加水分解性チタン化合物が、一般式T1(OR)、(式中、Rは同一もしくは異なって炭素数1〜5のアルキル基を示す)であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の金属表面処理鋼板。

【請求項7】 上記低縮合物が、縮合度2〜30であることを特徴とする請求項1、2又は5に記載の金属表面処理鋼板。

【請求項8】 チタン化合物と過酸化水素水との混合割合が、チタン化合物10重量部に対して過酸化水素が0.1〜100重量部であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の金属表面処理鋼板。

【請求項9】 化合物(B)が、リン酸、メタリン酸、縮合リン酸、縮合メタリン酸、リン酸塩、メタリン酸塩、縮合リン酸塩、縮合メタリン酸塩、ジルコニウム弗化水素酸、チタン弗化水素酸、珪弗化水素酸、ジルコニウム弗化塩、チタン弗化塩、珪弗化塩から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の金属表面処理鋼板。

【請求項10】 化合物(B)の配合割合が、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に対して1〜400重量部であることを特徴とする請求項1又は9に記載の金属表面処理鋼板。

【請求項11】 水性有機高分子化合物(C)が、エポ

キシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアルキレングリコール系樹脂、オレフィン-カルボン酸系樹脂の少なくとも1種の樹脂から選ばれる水性有機高分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の金属表面処理鋼板。

【請求項12】 水性有機高分子化合物(C)の配合割合が、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に対して10〜2,000重量部であることを特徴とする請求項1又は11に記載の金属表面処理鋼板。

【請求項13】 チタン系防錆剤が、PH1〜7の水性液であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれか1項に記載の金属表面処理鋼板。

【請求項14】 金属表面のリン酸塩処理皮膜上に、後処理剤を乾燥被膜膜厚が0.05〜5.0g/m<sup>2</sup>となるように塗布、乾燥させることを特徴とする金属表面処理鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属表面のリン酸塩処理皮膜の上に後処理剤の被膜を形成してなる加工性及び耐食性に優れた金属表面処理鋼板、並びにその金属表面処理鋼板の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及びその課題】 従来、冷延鋼板や亜鉛めっき鋼板には、耐食性の向上や塗料密着性の向上などを目的にクロム酸塩処理やリン酸塩処理が一般に行われている。

【0003】しかしながら、クロム酸塩処理は、処理工程でのクロム酸塩ヒュームの揮散の問題、排水処理設備に多大の費用を要すること、さらには化成処理皮膜からの6価クロムの溶出による問題などがある。また6価クロム化合物は、IARC(International Agency for Research on Cancer Review)をはじめとして多くの公的機関が人体に対する発癌性物質に指定しており極めて有害な物質である。またリン酸塩処理は、リン酸塩処理後、通常、6価クロムを含む溶液による後処理(クロムシーリング処理)を行うため6価クロムの問題がある。

【0004】クロム酸塩処理やリン酸亜鉛処理以外の処理方法としては、(1)重リン酸アルミニウムを含有する水溶液で処理した後、150〜550℃の温度で加熱する表面処理方法(特公昭53-28857号公報参照)、(2)タンニン酸を含有する水溶液で処理する方法(特開昭51-71233号公報参照)などが提案され、また、(3)亜硝酸ナトリウム、硼酸ナトリウム、イミダゾール、芳香族カルボン酸、界面活性剤等による処理方法もしくはこれらを組合せた処理方法が行われている。

【0005】しかしながら、(1)の方法は、この上に塗料を塗装する場合、塗料の密着性が十分でなく、また、(2)の方法は、耐食性が劣り、(3)の方法は、

いずれも高温多湿の雰囲気暴露された場合の耐食性が劣るという問題がある。

【0006】また、クロム化合物などの重金属による毒性の問題などが無く、クロムシーリングしたリン酸塩処理と同等程度以上の塗料密着性、耐食性を示すことができるリン酸塩処理皮膜の後処理方法についても検討されており、例えば、特公平7-42423号公報には、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの金属元素を含むイオンと、ポリアルケニルフェノール・ポリマー誘導体をベースとする処理組成物が提案されている。しかしながら、この処理組成物は、アルミニウム材の後処理を目的とするものであり、亜鉛系めっき鋼板におけるリン酸塩処理皮膜の後処理に用いても耐食性の向上がほとんどなく白錆の発生を抑制する効果が小さい。

【0007】本発明の目的は、クロム化合物などの重金属による毒性の問題などが無く、かつ被処理金属が亜鉛系めっき鋼板や冷延鋼板などの鋼板である場合においてもクロムシーリングしたリン酸塩処理と同等程度以上の塗料密着性、加工性及び耐食性を示す金属表面処理鋼板を得ることである。

【0008】また、本発明の目的は、耐食性、加工性及び塗料密着性に優れ、且つ環境保全の面から問題のない金属表面処理鋼板の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究の結果、加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液と、リン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物及び水性有機高分子化合物を含有する後処理剤よりなる皮膜を形成させることにより上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】かくして本発明によれば、金属表面のリン酸塩処理皮膜上に、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C)PH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有する後処理剤の皮膜を形成してなることを特徴とする金属表面処理鋼板が提供される。

【0011】また、金属表面のリン酸塩処理皮膜表面に、後処理剤を乾燥被膜膜厚が0.05~5.0g/m<sup>2</sup>となるように塗布、乾燥させることを特徴とする金属表面処理鋼板の製造方法が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の金属表面処理鋼板は、リ

ン酸塩処理された鋼板のリン酸塩処理皮膜表面に、後処理剤を塗布、乾燥してなるものである。

【0013】まず、後処理剤について説明する。

【0014】後処理剤

本発明に用いられる後処理剤は、チタンを含む水性液(A)、リン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)及び水性有機高分子化合物(C)を含有するものである。

【0015】チタンを含む水性液(A)

後処理剤で使用されるチタンを含む水性液(A)は、加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液である。該水性液としては、上記したものであれば特に制限なしに従来から公知のものを適宜選択して使用することができる。

【0016】上記した加水分解性チタン化合物は、チタンに直接結合する加水分解性基を有するチタン化合物であって、水、水蒸気などの水分と反応することにより水酸化チタンを生成するものである。また、加水分解性チタン化合物において、チタンに結合する基の全てが加水分解性基であっても、もしくはその1部が加水分解された水酸基であってもどちらでも構わない。

【0017】加水分解性基としては、上記した様に水分と反応することにより水酸化チタンを生成するものであれば特に制限されないが、例えば、低級アルコキシ基やチタンと塩を形成する基(例えば、ハロゲン原子(塩素等)、水素原子、硫酸イオン等)が挙げられる。

【0018】加水分解性基として低級アルコキシ基を含有する加水分解性チタン化合物としては、特に一般式Ti(OR)<sub>4</sub>(式中、Rは同一もしくは異なって炭素数1~5のアルキル基を示す)のテトラアルコキシチタンが好ましい。炭素数1~5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

【0019】また、加水分解性基としてチタンと塩を形成する基を有する加水分解性チタン化合物としては、塩化チタン、硫酸チタン等が代表的なものとして挙げられる。

【0020】加水分解性チタン化合物低縮合物は、上記した加水分解性チタン化合物同士の低縮合物である。該低縮合物は、チタンに結合する基の全てが加水分解性基であっても、もしくはその1部が加水分解された水酸基であってもどちらでも構わない。

【0021】また、塩化チタンや硫酸チタン等の水溶液とアンモニアや苛性ソーダ等のアルカリ溶液との反応により得られるオルトチタン酸(水酸化チタンゲル)も低縮合物として使用できる。

【0022】上記した加水分解性チタン化合物低縮合物

又は水酸化チタン低縮合物における縮合度は、2～30の化合物が使用可能で、特に縮合度2～10の範囲内のものを使用することが好ましい水性液(A)としては、上記したチタン化合物と過酸化水素水とを反応させることにより得られるチタンを含む水性液であれば、従来から公知のものを特に制限なしに使用することができる。具体的には下記のものを用いることができる。

【0023】①含水酸化チタンのゲルあるいはゾルに過酸化水素水を添加して得られるチタニルイオン過酸化水素錯体あるいはチタン酸(ペルオキシチタン水和物)水溶液(特開昭63-35419号及び特開平1-224220号公報参照)。

【0024】②塩化チタンや硫酸チタン水溶液と塩基性溶液から製造した水酸化チタンゲルに過酸化水素水を用いて、合成することによって得られるチタニア膜形成用液体(特開平9-71418号及び特開平10-67516号公報参照)。

【0025】また、上記したチタニア膜形成用液体において、チタンと塩を形成する基を有する塩化チタンや硫酸チタン水溶液とアンモニアや苛性ソーダ等のアルカリ溶液とを反応させることによりオルトチタン酸と呼ばれる水酸化チタンゲルを沈殿させる。次いで水を用いたデカンテーションによって水酸化チタンゲルを分離し、良く水洗し、さらに過酸化水素水を加え、余分な過酸化水素を分解除去することにより、黄色透明粘性液体を得ることができる。

【0026】上記、沈殿した該オルトチタン酸はOH同志の重合や水素結合によって高分子化したゲル状態にあり、このままではチタンを含む水性液としては使用できない。このゲルに過酸化水素水を添加するとOHの一部が過酸化状態になりペルオキシチタン酸イオンとして溶解、あるいは、高分子鎖が低分子に切断された一種のゾル状態になり、余分な過酸化水素は水と酸素になって分解し、無機膜形成用のチタンを含む水性液として使用できるようになる。

【0027】このゾルはチタン原子以外に酸素原子と水素原子しか含まないので、乾燥や焼成によって酸化チタンに変化する場合、水と酸素しか発生しないため、ゾルゲル法や硫酸塩等の熱分解に必要な炭素成分やハロゲン成分の除去が必要でなく、従来より低温でも比較的密度の高い結晶性の酸化チタン膜を作成することができる。

【0028】③塩化チタンや硫酸チタンの無機チタン化合物水溶液に過酸化水素を加えてペルオキシチタン水和物を形成させ、これに塩基性物質を添加して得られた溶液を放置もしくは加熱することによってペルオキシチタン水和物重合体の沈殿物を形成させた後、少なくともチタン含有原料溶液に由来する水以外の溶解成分を除去し、さらに過酸化水素を用いて得られるチタン酸化物形成用溶液(特開2000-247638号及び特開2000-247639号公報参照)。

【0029】本発明で使用する水性液(A)は、上記公

知の方法で得られるチタンを含む水性液を用いることができるが、さらに、過酸化水素水中にチタン化合物を添加して製造する方法により得られるチタンを含む水性液を用いることができる。該チタン化合物としては、前記一般式 $Ti(OR)_4$ (式中、Rは同一もしくは異なって炭素数1～5のアルキル基を示す)で表される加水分解して水酸基になる基を含有する加水分解性チタン化合物やその加水分解性チタン化合物低縮合物を使用することが好ましい。

【0030】加水分解性チタン化合物及び/又はその低縮合物(以下、これらのものを単に「加水分解性チタン化合物a」と略す)と過酸化水素水との混合割合は、加水分解性チタン化合物a 10重量部に対して過酸化水素換算で0.1～100重量部、特に1～20重量部の範囲内が好ましい。過酸化水素換算で0.1重量部未満になるとキレート形成が十分でなく白濁沈殿してしまう。一方、100重量部を超えると未反応の過酸化水素が残存し易く貯蔵中に危険な活性酸素を放出するので好ましくない。

【0031】過酸化水素水の過酸化水素濃度は特に限定されないが8～30重量%の範囲内であることが取り扱いやすさ、塗装作業性に関係する生成液の固形分の点で好ましい。

【0032】また、加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液(A)は、加水分解性チタン化合物aを過酸化水素水と反応温度1～70℃の範囲内で10分～20時間反応させることにより製造できる。

【0033】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液(A)は、加水分解性チタン化合物aと過酸化水素水とを反応させることにより、加水分解性チタン化合物が水で加水分解されて水酸基含有チタン化合物を生成し、次いで過酸化水素が生成した水酸基含有チタン化合物に配位するものと推察され、この加水分解反応及び過酸化水素による配位が同時近くに起こることにより得られたものであり、室温域で安定性が極めて高く長期の保存に耐えるキレート液を生成する。従来の製法で用いられる水酸化チタンゲルは $Ti-O-Ti$ 結合により部分的に三次元化しており、このゲルと過酸化水素水を反応させた物とは組成、安定性に関し本質的に異なる。

【0034】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液(A)を80℃以上で加熱処理あるいはオートクレープ処理を行うと結晶化した酸化チタンの超微粒子を含む酸化チタン分散液が得られる。80℃未満では十分に酸化チタンの結晶化が進まない。このようにして製造された酸化チタン分散液は、酸化チタン超微粒子の粒子径が10nm以下、好ましくは1nm～5nmの範囲である。また、該分散液の外観は半透明状のものである。該粒子径が10nmより大きくなると塗膜性が低下(1μm以上でワレを生じる)するので好ましくない。この分散液も同様に使用することができる。

【0035】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液(A)は、鋼板材料に塗布乾燥、または低温で加熱処理することにより、それ自体で付着性に優れた緻密な酸化チタン膜を形成できる。

【0036】加熱処理温度としては、例えば200℃以下、特に150℃以下の温度で酸化チタン膜を形成することが好ましい。

【0037】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液(A)は、上記した温度により水酸基を若干含む非晶質(アモルファス)の酸化チタン膜を形成する。

【0038】また、80℃以上の加熱処理をした酸化チタン分散液は塗布するだけで結晶性の酸化チタン膜が形成できるため、加熱処理をできない材料のコーティング材として有用である。

【0039】本発明において、水性液(A)として、さらに、酸化チタンゾルの存在下で、上記と同様の加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低縮合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液(以下、「水性液(A-1)」と略す)を使用することができる。加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低縮合物(加水分解性チタン化合物a)としては、上記した一般式Ti(OR)

。(式中、Rは同一もしくは異なって炭素数1~5のアルキル基を示す)で表される加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーやその加水分解性チタン化合物低縮合物を使用することが好ましい。

【0040】上記した酸化チタンゾルは、無定型チタニア、アナターズ型チタニア微粒子が水(必要に応じて、例えば、アルコール系、アルコールエーテル系等の水性有機溶剤を含有しても構わない)に分散したゾルである。

【0041】上記した酸化チタンゾルとしては従来から公知のものを使用することができる。該酸化チタンゾルとしては、例えば、(1)硫酸チタンや硫酸チタニルなどの含チタン溶液を加水分解して得られるもの、(2)チタンアルコキシド等の有機チタン化合物を加水分解して得られるもの、(3)四塩化チタン等のハロゲン化チタン溶液を加水分解又は中和して得られるもの等の酸化チタン凝集物を水に分散した無定型チタニアゾルや該酸化チタン凝集物を焼成してアナターズ型チタン微粒子としこのものを水に分散したものを使用することができる。無定形チタニアの焼成は少なくともアナターゼの結晶化温度以上の温度、例えば、400℃~500℃以上の温度で焼成すれば、無定形チタニアをアナターゼ型チタニアに変換させることができる。該酸化チタンの水性ゾルとして、例えば、TKS-201(テイカ(株)社製、商品名、アナターズ型結晶形、平均粒子径6nm)、TA-15(日産化学(株)社製、商品名、アナターズ型結晶形)、STS-11(石原産業(株)社製、商品名、アナターズ型結晶形)等が挙げられる。

【0042】加水分解性チタン化合物aと過酸化水素水とを反応させるために使用する際の上記酸化チタンゾルとチタン過酸化水素反応物との重量比率は1/99~99/1、好ましくは約10/90~90/10範囲である。重量比率が1/99未満になると安定性、光反応性等酸化チタンゾルを添加した効果が見られず、99/1を越えると造膜性が劣るので好ましくない。

【0043】加水分解性チタン化合物aと過酸化水素水との混合割合は、加水分解性チタン化合物a 10重量部に対して過酸化水素換算で0.1~100重量部、特に1~20重量部の範囲内が好ましい。過酸化水素換算で0.1重量部未満になるとキレート形成が十分でなく白濁沈殿してしまう。一方、100重量部を超えると未反応の過酸化水素が残存し易く貯蔵中に危険な活性酸素を放出するので好ましくない。

【0044】過酸化水素水の過酸化水素濃度は特に限定されないが3~30重量%の範囲内であることが取り扱いやすさ、塗装作業性に関係する生成液の固形分の点で好ましい。

【0045】また、水性液(A-1)は、酸化チタンゾルの存在下で加水分解性チタン化合物aを過酸化水素水と反応温度1~70℃の範囲内で10分~20時間反応させることにより製造できる。

【0046】水性液(A-1)は、加水分解性チタン化合物aを過酸化水素水と反応させることにより、加水分解性チタン化合物aが水で加水分解されて水酸基含有チタン化合物を生成し、次いで過酸化水素が生成した水酸基含有チタン化合物に配位するものと推察され、この加水分解反応及び過酸化水素による配位が同時近くに起こることにより得られたものであり、室温域で安定性が極めて高く長期の保存に耐えるキレート液を生成する。従来の製法で用いられる水酸化チタンゲルはTi-O-Ti結合により部分的に三次元化しており、このゲルと過酸化水素水を反応させた物とは組成、安定性に関し本質的に異なる。また、酸化チタンゾルを使用することにより、合成時に一部縮合反応が起きて増粘するのを防ぐようになる。その理由は縮合反応物が酸化チタンゾルの表面に吸着され、溶液状態での高分子化を防ぐためと考えられる。

【0047】また、チタンを含む水性液(A-1)を80℃以上で加熱処理あるいはオートクレーブ処理を行うと結晶化した酸化チタンの超微粒子を含む酸化チタン分散液が得られる。80℃未満では十分に酸化チタンの結晶化が進まない。このようにして製造された酸化チタン分散液は、酸化チタン超微粒子の粒子径が10nm以下、好ましくは1nm~6nmの範囲である。また、該分散液の外観は半透明状のものである。該粒子径が10nmより大きくなると造膜性が低下(1μm以上でワレを生じる)するので好ましくない。この分散液も同様に使用することができる。

【0048】チタンを含む水性液(A-1)は、鋼板材料に塗布乾燥、または低温で加熱処理することにより、それ自体で付着性に優れた緻密な酸化チタン膜を形成できる。

【0049】加熱処理温度としては、例えば200℃以下、特に150℃以下の温度で酸化チタン膜を形成することが好ましい。

【0050】チタンを含む水性液(A-1)は、上記した温度により水酸基を若干含むアナターズ型の酸化チタン膜を形成する。

【0051】本発明の水性液(A)としては、中でも加水分解性チタン化合物aを使用した上記水性液や水性液(A-1)が貯蔵安定性、耐食性に優れた性能を有するのでこのものを使用することが好ましい。

【0052】上記チタンを含む水性液(A)には、他の顔料やゾルを必要に応じて添加分散する事も出来る。添加物としては、市販されている酸化チタンゾル、酸化チタン粉末等、マイカ、タルク、シリカ、バリタ、クレール等が一例として挙げることができる。

#### 【0053】化合物(B)

後処理剤の(B)成分である化合物は、リン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物である。

【0054】上記リン酸系化合物としては、例えば、亜リン酸、強リン酸、三リン酸、次亜リン酸、次リン酸、トリメタリン酸、二亜リン酸、二リン酸、ピロ亜リン酸、ピロリン酸、メタ亜リン酸、メタリン酸、リン酸(オルトリン酸)、及びリン酸誘導体等のモノリン酸類及びこれらの塩類、トリポリリン酸、テトラリン酸、ヘキサリン酸、及び縮合リン酸誘導体等の縮合リン酸及びこれらの塩類等が挙げられる。これらの化合物は1種もしくは2種以上組合せて使用することができる。また、上記した塩を形成するアルカリ化合物としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等の有機又は無機アルカリ化合物が挙げられる。さらに、リン酸系化合物として水に溶解性のあるものを使用することが好ましい。

【0055】リン酸系化合物としては、特に、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、テトラリン酸ナトリウム、メタリン酸、メタリン酸アンモニウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムなどが、塗布剤の貯蔵安定性又は塗膜の防錆性に優れた効果を発揮することから、このものを使用することが好ましい。

【0056】本発明において、上記したチタンを含む水性液(A)とリン酸系化合物との配合物は、該リン酸系化合物に結合する酸性リン酸基イオンがチタンイオンに配位することにより両者間で錯体構造を形成していると考えられる。

【0057】また、この様な反応は両者の成分を単に混合することにより容易に反応を行うことができ、例え

ば、常温(20℃)で約5分間〜約1時間放置することにより、また混合物を強制的に過熱する場合には、例えば、約30〜約70℃で約1分間〜約50分間加熱することができる。

【0058】上記、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩としては、例えば、ジルコニウム弗化水素酸、チタン弗化水素酸、珪弗化水素酸、ジルコニウム弗化塩、チタン弗化塩、珪弗化塩などを挙げることができる。金属弗化水素酸の塩を形成するものとしては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム等が挙げられるが、中でもカリウム、ナトリウムが好ましく、具体例として、ジルコニウム弗化カリウム、チタン弗化カリウム、珪弗化ナトリウム、珪弗化カリウムなどが挙げられる。

【0059】リン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩は1種で又は2種以上混合して用いることができ、化合物(B)の配合割合は、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に対して、1〜400重量部、特に10〜200重量部の範囲内が好ましい。

#### 【0060】水性有機高分子化合物(C)

後処理剤は、上記した成分以外に水性有機高分子化合物(C)が配合される。水性有機高分子化合物(C)はPH7以下で水に溶解もしくは分散した有機樹脂成分が凝集して沈降したり、また増粘やゲル化の異常を生じる恐れのない有機高分子化合物(C)自体の水性液の安定性に優れたものであれば従来から公知のものを使用することができる。

【0061】水性有機高分子化合物(C)は、水溶性、水分散性またはエマルジョン性の形態を有するものを使用することができる。有機高分子化合物を水に水溶化、分散化、エマルジョン化させる方法としては、従来から公知の方法を使用して行うことができる。具体的には、有機高分子化合物として、単独で水溶化や水分散化できる官能基(例えば、水酸基、カルボキシル基、アミノ(イミノ)基、スルフィド基、ホスフィン基などの少なくとも1種)を含有するもの及び必要に応じてそれらの官能基の一部又は全部を、酸性樹脂(カルボキシル基含有樹脂等)であればエタノールアミン、トリエチルアミン等のアミン化合物；アンモニア水；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物で中和したもの、また塩基性樹脂(アミノ基含有樹脂等)であれば、酢酸、乳酸等の脂肪酸；リン酸等の鉱酸で中和したものなどを使用することができる。

【0062】かかる水性有機高分子化合物(C)としては、例えば、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、オレフィン-カルボン酸系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリオキシアルキレン鎖を有する樹脂、ポリビニルアルコール、ポリグリセリン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどが挙げられる。



【0063】上記エポキシ系樹脂としては、エポキシ樹脂にアミンを付加してなるカチオン系エポキシ樹脂；アクリル変性、ウレタン変性等の変性エポキシ樹脂などが好適に使用できる。カチオン系エポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ化合物と、1級モノもしくはポリアミン、2級モノもしくはポリアミン、1, 2級混合ポリアミンなどの付加物（例えば米国特許第3984299号明細書参照）；エポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有する2級モノまたはポリアミンとの付加物（例えば米国特許第4017438号明細書参照）；エポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシル化合物とのエーテル化反応生成物（例えば特開昭59-43013号公報参照）などがあげられる。

【0064】上記エポキシ化合物は、数平均分子量が400～4,000、特に800～2,000の範囲内にあり、かつエポキシ当量が190～2,000、特に400～1,000の範囲内にあるものが適している。そのようなエポキシ化合物は、例えば、ポリフェノール化合物とエピクロヒドリンとの反応によって得ることができ、ポリフェノール化合物としては、例えば、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-2, 2-プロパン、4, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1-エタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1-イソブタン、ビス（4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル）-2, 2-プロパン、ビス（2-ヒドロキシナフチル）メタン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、ビス（2, 4-ジヒドロキシフェニル）メタン、テトラ（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1, 2, 2-エタン、4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどがあげられる。

【0065】上記フェノール系樹脂としては、フェノール成分とホルムアルデヒド類とを反応触媒の存在下で加熱して付加、縮合させて得られる高分子化合物を水溶化したものを好適に使用することができる。出発原料である上記フェノール成分としては、2官能性フェノール化合物、3官能性フェノール化合物、4官能性以上のフェノール化合物などを使用することができ、例えば、2官能性フェノール化合物として、o-クレゾール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-エチルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノールなど、3官能性フェノール化合物として、フェノール、m-クレゾール、m-エチルフェノール、3, 5-キシレノール、m-メトキシフェノールなど、4官能性フェノール化合物として、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどを挙げることができる。これらのフェノール化合物は1種で、又は2種以上混合して使用することができる。

【0066】上記アクリル系樹脂としては、例えば、カ

ルボキシル基、アミノ基、水酸基などの親水性の基を持ったモノマーの単独重合体又は共重合体、親水性の基を持ったモノマーとその他共重合可能なモノマーとの共重合体などが挙げられる。これらは、乳化重合、懸濁重合又は溶液重合し、必要に応じて、中和、水性化した樹脂または該樹脂を変性して得られる樹脂である。

【0067】上記カルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸などを挙げることができる。

【0068】含窒素モノマーとしては、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-tert-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどの含窒素アルキル（メタ）アクリレート；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド等の重合性アミド類；2-ビニルピリジン、1-ビニル-2-ピロリドン、4-ビニルピリジンなどの芳香族含窒素モノマー、；アリルアミンなどが挙げられる。

【0069】水酸基含有モノマーとして、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2, 3-ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート及びポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の、多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物；上記多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物にε-カプロラク톤を開環重合した化合物などが挙げられる。

【0070】その他モノマーとして、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート等の炭素数1～24のアルキル（メタ）アクリレート；スチレン、酢酸ビニルなどが挙げられる。これらの化合物は、1種で、又は2種以上を組合せて使用することができる。本発明において、「（メタ）アクリレート」は、アクリレート又はメタアクリレートを意味する。

【0071】上記ウレタン系樹脂としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオールとジイソシアネートからなるポリウレタンを必要に応じてジオール、ジアミン等のような2個以上の活性水素を持つ低分子置換化合物である鎖伸長剤の存在下で鎖伸長し、水中に安定に分散もしくは溶解させたものを好適に使用でき、公知のものを広く使用できる（例えば特公昭42-24192号、特公昭42-24194号、特公昭42-5118号、特公昭49-986号、特公昭49-33104号、特公昭50-15027号、特公昭53-29175号公報参照）。ポリウレタン樹脂を水中に安定に分散もしくは溶解させる方法としては、例えば下記の方法が利用できる。

【0072】(1) ポリウレタンポリマーの側鎖又は末端に水酸基、アミノ基、カルボキシル基等のイオン性基を導入することにより親水性を付与し、自己乳化により水中に分散又は溶解する方法。

【0073】(2) 反応の完結したポリウレタンポリマー又は末端イソシアネート基をオキシム、アルコール、フェノール、メルカプタン、アミン、重亜硫酸ソーダ等のブロック剤でブロックしたポリウレタンポリマーを乳化剤と機械的剪断力を用いて強制的に水中に分散する方法。さらに末端イソシアネート基を持つウレタンポリマーを水/乳化剤/鎖伸長剤と混合し機械的剪断力を用いて分散化と高分子置換を同時に行う方法。

【0074】(3) ポリウレタン主原料のポリオールとしてポリエチレングリコールのごとき水溶性ポリオールを使用し、水に可溶性ポリウレタンとして水中に分散又は溶解する方法。

【0075】上記ポリウレタン系樹脂には、前述の分散又は溶解方法については単一方法に限定されるものでなく、各々の方法によって得られた混合物も使用できる。

【0076】上記ポリウレタン系樹脂の合成に使用できるジイソシアネートとしては、芳香族、脂環族及び脂肪族のジイソシアネートが挙げられ、具体的にはヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1,3-(ジイソシアナトメチル)シクロヘキサノン、1,4-(ジイソシアナトメチル)シクロヘキサノン、4,4'-ジイソシアナトシクロヘキサノン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、2,4-ナフタレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート等が挙げられる。これらのうち2,4-トリレ

ンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが特に好ましい。

【0077】上記ポリウレタン系樹脂の市販品としては、ハイドランHW-330、同HW-340、同HW-350（いずれも大日本インキ化学工業（株）製）、スーパーフレックス100、同150、同F-3438D（いずれも第一工業製薬（株）製）などを挙げる事ができる。

10 【0078】上記ポリビニルアルコール樹脂としては、ケン化度87%以上のポリビニルアルコールであることが好ましく、なかでもケン化度98%以上の、いわゆる完全ケン化ポリビニルアルコールであることが特に好ましく、また数平均分子量が3,000~100,000の範囲内にあることが好適である。

20 【0079】上記ポリオキシアルキレン鎖を有する樹脂としては、ポリオキシエチレン鎖又はポリオキシプロピレン鎖を有するものが好適に使用でき、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、上記ポリオキシエチレン鎖と上記ポリオキシプロピレン鎖とがブロック状に結合したブロック化ポリオキシアルキレングリコールなどを挙げる事ができる。

【0080】上記オレフィン-カルボン酸系樹脂としては、エチレン、プロピレン等のオレフィンと重合性不飽和カルボン酸との共重合体①、及び該共重合体の分散液に重合性不飽和化合物を加えて乳化重合しさらに粒子内架橋してなる樹脂②の2種から選ばれる少なくとも1種の水分散性又は水溶性樹脂を使用できる。

30 【0081】上記共重合体①は、オレフィンと（メタ）アクリル酸やマレイン酸等の不飽和カルボン酸との1種又は2種以上との共重合体である。該共重合体①においては、該不飽和カルボン酸の含有量が3~80重量%、好ましくは5~40重量%の範囲内であることが適当であり、共重合体中の酸基を塩基性物質で中和することにより水に分散できる。

40 【0082】上記樹脂②は、共重合体①の水分散液に、重合性不飽和化合物を加えて乳化重合し、さらに粒子内架橋してなる架橋樹脂である。該重合性不飽和化合物としては、例えば前記水分散性又は水溶性のアクリル系樹脂の説明で列挙したビニルモノマー類等が挙げられ、1種又は2種以上を適宜選択して使用できる。

【0083】水性有機高分子化合物（C）の配合割合は、チタンを含む水性液（A）の固形分100重量部に對して10~2,000重量部、特に100~1,000重量部の範囲内が液の安定性、防食性などの点から好ましい。

【0084】後処理剤は、中性もしくは酸性領域で安定な液体となるので、特にPH1~7、特に1~5の範囲が好ましい。

50 【0085】後処理剤には、必要に応じて、例えば、上

記した成分以外に、増粘剤、界面活性剤、防菌剤、防錆剤（タンニン酸、フィチン酸、ベンゾトリアゾールなど）、着色顔料、体質顔料、防錆顔料などの顔料類などを含有することができる。

【0086】また、後処理剤には、必要に応じて、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール系、プロピレングリコール系等の親水性溶剤で希釈して使用することができる。

【0087】本発明の後処理剤が適用されるリン酸塩処理皮膜が形成される金属としては、表面が金属であるものであれば特に制限されるものではなく、例えば、表面が、鉄、アルミニウム、亜鉛、銅、錫、これら金属の一部とする合金であるものを挙げることができ、代表例としては、例えば、鉄板、亜鉛めっき鋼板、アルミニウム板、アルミニウムめっき鋼板などを挙げることができる。上記亜鉛めっき鋼板としては、例えば、溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、鉄-亜鉛合金めっき鋼板、ニッケル-亜鉛合金めっき鋼板、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板などを挙げることができる。

【0088】また、リン酸塩処理皮膜は、上記金属表面に、それ自体既知のリン酸鉄処理、リン酸亜鉛処理などのリン酸塩処理を、浸漬法、ロール塗法などによって施すことによって金属の表面にリン酸塩処理皮膜を形成させたものである。金属表面におけるリン酸塩処理皮膜の皮膜重量は特に限定されるものではないが、通常、 $0.05 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは  $1 \sim 3 \text{ g/m}^2$  となる範囲内であることが加工性、塗料密着性などの点から適している。

【0089】次に、本発明の後処理剤を用いたリン酸塩処理皮膜の後処理方法について説明する。

【0090】本発明の後処理方法においては、金属の表面に形成されたリン酸塩処理皮膜表面に、上記本発明の後処理剤を塗布、乾燥させて後処理を行う。

【0091】上記金属の表面に形成されたリン酸塩処理皮膜表面に、本発明の後処理剤を塗布するに際しては、塗布量に応じて、通常、水で後処理剤の粘度を  $5 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  程度の範囲内に調整し、例えば、ロールコート塗法、スプレー塗法、ハケ塗り塗法、流し塗り、浸漬塗法、液塗着後に余剰の液を絞りによって除去する絞り塗法などの塗法方法によって塗布し、ついで加熱、乾燥させることによってリン酸塩処理皮膜に後処理を行うことができる。後処理剤の塗付量は、通常、乾燥皮膜重量で  $0.05 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは  $0.1 \sim 2 \text{ g/m}^2$  となる範囲内であることが耐食性、加工性、塗料密着性などの点から適している。乾燥条件は、塗布された後処理剤が乾燥できる条件であれば特に限定されるものではないが、リン酸塩処理皮膜を形成した金属である被塗物がシート状で連続的に乾燥させる場合には、通常、雰囲気温度  $100 \sim 250^\circ\text{C}$  で  $10 \sim 100$  秒間程度（鋼板の最高到達温度は  $80 \sim 150^\circ\text{C}$  程度）加熱す

ることが好適である。

【0092】本発明の後処理方法によって得られる後処理されたリン酸塩処理皮膜は、耐食性、加工性に優れ、そのまま防錆鋼板として使用することもできるが、塗膜密着性にも優れており、この後処理されたリン酸塩処理皮膜を有する金属板上に、さらに上層皮膜を形成することもできる。この上層皮膜を形成する組成物は、目的に応じて適宜選定すればよく種々の塗料組成物を使用することができる。この塗料組成物としては、例えば、潤滑皮膜形成組成物、高耐食性皮膜形成組成物、プライマー塗料、着色上塗塗料などを挙げることができる。潤滑皮膜形成組成物、高耐食性皮膜形成組成物又はプライマー塗料を塗装、乾燥し、さらにその上に着色上塗塗料を塗装してもよい。

【0093】

【発明の効果】本発明は、上記した構成を有することから以下の効果を生じると考えられる。

【0094】本発明において、上記した構成を有する後処理剤を、リン酸塩処理鋼板の上に塗装、加熱してチタン系防食被膜を形成することにより、チタン系防錆剤を構成する（B）成分であるリン酸系化合物、金属弗化水素酸、金属弗化水素酸塩などは金属のエッチング剤として作用し、一方、チタンを含む水性液（A）と水性有機高分子化合物（C）とにより、素材との密着性に優れ、酸素透過性、水蒸気透過性の小さい皮膜が形成され、リン酸塩処理による防食効果をさらに高める働きをすると推測され、極めて高い防食性および耐久性を持つ金属表面処理鋼板が得られる。

【0095】

【実施例】 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下、「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を意味する。本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

【0096】チタン系水性液の製造

製造例1

四塩化チタン60%溶液5ccを蒸留水で500ccとした溶液にアンモニア水（1：9）を滴下し、水酸化チタンを沈殿させた。蒸留水で洗浄後、過酸化水素水30%溶液を10cc加えかき混ぜ、チタンを含む黄色半透明の粘性のある固形分2%のチタン系水性液（A1）を得た。

【0097】製造例2

テトラiso-プロポキシチタン10部とiso-プロパノール10部の混合物を30%過酸化水素水10部と脱イオン水100部の混合物中に  $20^\circ\text{C}$  で1時間かけて攪拌しながら滴下した。その後  $25^\circ\text{C}$  で2時間熟成し黄色透明の少し粘性のある固形分2%のチタン系水性液（A2）を得た。

【0098】製造例3

チタン系水性液（A2）の製造例のテトラiso-プロ

ポキシチタンの代わりにテトラ $n$ -ブトキシチタンを使用して同様の製造条件で固形分2%のチタン系水性液(A3)を得た。

#### 【0099】製造例4

チタン系水性液(A2)の製造例のテトラ $i$ so-プロポキシチタンの代わりにテトラ $i$ so-プロポキシチタンの3量体を使用して同様の製造条件で固形分2%のチタン系水性液(A4)を得た。

#### 【0100】製造例5

チタン系水性液(A2)の製造例において過酸化水素水を3倍量用い50℃で1時間かけて滴下しさらに60℃で3時間熱成し固形分2%のチタン系水性液(A5)を得た。

#### 【0101】製造例6

チタン系水溶液(A3)を95℃で6時間加熱処理し、白黄色の半透明な固形分2%のチタン系水性液(A6)を得た。

#### 【0102】製造例7

テトラ $i$ so-プロポキシチタン10部と $i$ so-プロパノール10部の混合物を、TK5-203(テイカ(株)製、酸化チタンゾル)を5部(固形分)、30%過酸化水素水10部、脱イオン水100部の混合物中に10℃で1時間かけて攪拌しながら滴下した。その後10℃で24時間熱成し黄色透明の少し粘性のある固形分2%のチタン系水性液(A7)を得た。

#### 【0103】アクリル樹脂の製造

##### 製造例8

温度計、攪拌機、冷却器、滴下ロートを備えた1Lの四ツ口フラスコに、イソプロピルアルコール180部を入れ、窒素置換の後、フラスコ内の温度を85℃に調整し、エチルアクリレート140部、メチルメタクリレート68部、スチレン15部、N- $n$ -ブトキシメチルアクリルアミド15部、2-ヒドロキシエチルアクリレート38部及びアクリル酸24部よりなる単量体混合物を、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルワレロニトリル)6部よりなる触媒とともに約2時間を要して滴下する。滴下終了後同温度で、さらに5時間反応を続けると重合率がほぼ100%、固形分約63%、酸価約67の無色透明な樹脂溶液が得られる。この樹脂溶液500部に対してジメチルアミノエタノール108部を混合し、加水後十分に攪拌することによって固形分30%のアクリル樹脂水分散液(C1)を得た。

#### 【0104】アミン変性エポキシ樹脂の製造

##### 製造例9

攪拌装置、還流冷却器、温度計、液体滴下装置を備えた反応装置に、エポコート1009レジン(シェル化学社製エポキシ樹脂;分子量3,750)1,880g

(0.5モル)とメチルイソブチルケトン/キシレン=1/1(重量比)の混合溶媒1,000gを加えた後、攪拌加熱し、均一に溶解した。その後70℃まで冷却

し、液体滴下装置に分取したジ(n-プロパノール)アミン70gを30分間を要して滴下した。この間、反応温度を70℃に保持した。滴下終了後120℃で2時間保持し、反応を完結させることにより、固形分66%のアミン変性エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂1,000gに対して88%の蟻酸25部を混合し、加水後十分に攪拌することによって、固形分30%のアミン変性エポキシ樹脂水分散液(C2)を得た。

#### 【0105】リン酸亜鉛処理鋼板の製造

##### 製造例10

板厚0.8mmの冷延鋼板に亜鉛めっき又は各種亜鉛合金めっきを施してなるめっき鋼板を、基材として用いた。使用しためっき鋼板の種類及びその略号を後記表2に示す。

【0106】上記めっき鋼板の表面をアルカリ脱脂した後、表面調整(日本バーカライジング(株)製の「プレバレンZ」を用いたスプレー処理)を行い、さらにリン酸亜鉛処理(日本バーカライジング(株)製の「バルボンド3308」を用いたスプレー処理)を行った後、水洗、乾燥してリン酸亜鉛処理を施した各種めっき鋼板を得た。リン酸亜鉛処理皮膜の付着量は1.5g/m<sup>2</sup>とした。

#### 【0107】金属表面処理鋼板の製造

##### 実施例1

2%チタン処理剤(A1)50部、20%ジルコニウム弗化水素酸5部、30%アクリル樹脂水分散液(C1)10部及び脱イオン水35部を配合して実施例1の後処理剤を得た。得られた後処理剤を上記リン酸亜鉛処理を施した電気亜鉛めっき鋼板表面に乾燥皮膜量が0.2g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、5秒間で素材温度が100℃になるように焼き付けて表面処理鋼板を得た。

#### 【0108】実施例2~11及び比較例1~3

実施例1において、後記表1に示す後処理剤配合及びめっき鋼板種とする以外は実施例1と同様にして各表面処理鋼板を得た。

【0109】上記のようにして得られた各試験板について、下記試験方法に基いて各種試験を行った。その試験結果を後記表1に示す。表1において使用しためっき鋼板の種類を後記表2に示す略号によって記載する。

#### 【0110】試験方法

塗膜外観：試験板の後処理皮膜の均一性について目視にて下記基準に基いて評価した。

○：ムラがなく均一な外観である

△：ムラが少しみられる

×：ムラが目立つ。

【0111】上塗り塗料密着性：試験板に「マジクロン1000ホワイト」(関西ペイント(株)製、アクリル-メラミン樹脂系塗料、白色)を乾燥膜厚が30μmになるように塗布し、160℃で20分間焼付けて塗装板を得た。この塗装板を約98℃の沸騰水中に2時間浸漬

し引き上げて室温に24時間放置後、この塗装板の塗膜面にナイフにて素地に達する縦横各11本の傷を基盤目状に入れて1mm角のマスキを100個作成した。この基盤目部にセロハン粘着テープを密着させて瞬時にテープを剥がした際の上層塗膜の剥離程度を100個のマスキの面積に対する剥離面積に基いて下記基準により評価した。

- 5：塗膜の剥離が全く認められない、  
 4：塗膜の剥離が認められるが、剥離面積は10%未満  
 3：剥離面積が10%以上で25%未満  
 2：剥離面積が25%以上で50%未満  
 1：剥離面積が50%以上。

【0112】耐食性：試験板を70mm×150mmの\*

\*大きさに切断し、試験板の端面部及び裏面をシールし、JIS 22371に規定する塩水噴霧試験を24時間、48時間、72時間の3段階で行い、塗膜面の白錆の発生程度を下記基準により評価した。

- 5：白錆の発生が認められない  
 4：白錆の発生程度が塗膜面積の10%未満  
 3：白錆の発生程度が塗膜面積の10%以上で25%未満  
 2：白錆の発生程度が塗膜面積の25%以上で50%未満  
 1：白錆の発生程度が塗膜面積の50%以上。

【0113】

【表1】

		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
処 理 組 成 物	(A)	25%タン系水性液(A1)	60	60	80	80	50		
		25%タン系水性液(A2)					50		
		25%タン系水性液(A3)						50	
		25%タン系水性液(A4)							50
		25%タン系水性液(A5)							
		25%タン系水性液(A6)							
		25%タン系水性液(A7)							
	(B)	20%ノルボルン系水性液	5			2.5	10		
		40%タン系水性液		10				20	
		40%タン系水性液			2.5				5
めっき液の組成(質量%)		10%Zn			10				
		30%Zn	10			20			
		30%Zn-10%Ni		15		15		25	15
		30%Zn-10%Ni-411(SI)			10			20	
めっき液の組成(質量%)		35	25	37.5	25	37.5	15	10	30
めっき液の組成(質量%)		EG	EG	EG	HDG	HDG	Zn-Fe	Zn-Fe	Zn-Ni
耐食性		○	○	○	○	○	○	○	○
耐食性		5	5	5	5	5	5	5	5
耐食性		24時間	5	5	5	5	5	5	5
耐食性		48時間	5	5	4	5	5	5	5
耐食性		72時間	4	4	3	5	4	4	5

【0114】

※ ※ 【表2】

表1(続き)

		実 施 例			比 較 例		
		9	10	11	1	2	3
処 理 組 成 物	(A)	25%タン系水性液(A1)			50		
		25%タン系水性液(A2)					
		25%タン系水性液(A3)					50
		25%タン系水性液(A4)					
		25%タン系水性液(A5)	50				
		25%タン系水性液(A6)		50			
		25%タン系水性液(A7)			50		
	(B)	20%ノルボルン系水性液	5	10			5
		40%タン系水性液				5	
		40%タン系水性液			5		
めっき液の組成(質量%)		10%Zn					
		20%Zn	20		20	20	
		30%Zn-10%Ni		20			30
		30%Zn-10%Ni-411(SI)					40
めっき液の組成(質量%)		25	20	25	30	15	
めっき液の組成(質量%)		Zn-5%A1	Zn-5%A1	Zn-5%A1	EG	HDG	Zn-Fe
耐食性		○	○	○	○	○	○
耐食性		5	5	5	4	4	4
耐食性		24時間	5	5	5	4	5
耐食性		48時間	5	5	5	3	4
耐食性		72時間	5	5	5	2	3

【0115】

★ ★ 【表3】

表2 番号	めっき液の組成	めっき付着量 (g/m <sup>2</sup> )
EG	めっき液のめっき液	20
HDG	めっき液のめっき液	80
Zn-Fe	めっき液のめっき液(めっき中のFe量は10wt%)	80
Zn-Ni	めっき液のめっき液(めっき中のNi量は12wt%)	30
Zn-5%A1	めっき液のめっき液(めっき中のAl量は5wt%)	150
Zn-5%A1	めっき液のめっき液(めっき中のAl量は5wt%)	250

フロントページの続き

(72)発明者 磯崎 理

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内

F ターム(参考) 4K022 AA01 AA32 BA15 BA22 BA33  
CA28 DA06 DA09 DB01  
4K026 AA02 AA06 AA07 AA09 AA10  
AA12 AA13 BA03 BA04 BA12  
BB06 BB08 BB09 BE10 CA13  
CA14 CA23 CA25 CA28 DA02  
DA03 EB02 EB08  
4K044 AA02 AA06 AB02 BA11 BA17  
BA21 BB05 BB06 BC02 BC04  
BC05 CA11 CA15 CA16 CA18  
CA33

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-275653

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

---

(51)Int.Cl. C23C 22/83  
C23C 18/12  
C23C 22/07  
C23C 22/12  
C23C 28/00

---

(21)Application number : 2001-074961 (71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD  
(22)Date of filing : 15.03.2001 (72)Inventor : YAMAMOTO MASATO  
HARUTA YASUHIKO  
AKUI JUN  
ISOZAKI OSAMU

---

## (54) METALLIC SURFACE TREATED STEEL SHEET

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a metallic surface treated steel sheet which has excellent corrosion resistance and hydrophilic properties, and has not environmental problems. SOLUTION: The metallic surface treated steel sheet is obtained by forming a film of a post-treatment agent containing (A) a water based solution containing titanium obtained by reacting at least one kind of titanium compound selected from hydrolyzable titanium compounds, hydrolyzable titanium compound low condensation products, titanium hydroxide and titanium hydroxide low condensation products with a hydrogen peroxide solution, (B) at least one kinds of compound selected from phosphoric compounds, metallic hydrofluoric acids and metallic hydrofluorides, and (C) a water based organic high molecular compound stable at pH  $\leq 7$  on the surface of a phosphate treatment film on a metallic surface.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]





## NOTICES \*

0 and 100% are not responsible for any  
errors caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original  
exactly.

\*\*\*\* shows the word which can not be translated.  
in the drawings, any words are not translated.

AIMS

claim(s)

claim 1] On the phosphate processing coat of a surface of metal, (A) hydrolysis nature titanium  
compound, The aqueous liquid containing the titanium which at least one sort of titanium  
compound and hydrogen peroxide solution which are chosen from a hydrolysis nature titanium  
compound low condensate, hydroxylation titanium, and a hydroxylation titanium low condensate  
is made to react, and is obtained, (B) Metal finishing steel plate characterized by coming to  
form the coat of the after-treatment agent containing at least one sort of compounds chosen  
from a phosphoric-acid system compound, metal hydrofluoric acid, and a metal hydrofluoric acid  
salt, and an aqueous organic high molecular compound stable at seven or less (C) PH.

claim 2] The metal finishing steel plate according to claim 1 characterized by being the aqueous  
liquid (A-1) with which aqueous liquid (A) contains the titanium which a hydrolysis nature  
titanium compound and/or a hydrolysis nature titanium compound low condensate, and hydrogen  
peroxide solution are made to react, and is obtained under existence of a titanium oxide sol.

claim 3] The metal finishing steel plate according to claim 1 or 2 characterized by for aqueous  
liquid (A) adding a titanium compound and manufacturing it in hydrogen peroxide solution.

claim 4] A metal finishing steel plate given in claim 1 characterized by being a titanium  
monomer containing the radical from which a hydrolysis nature titanium compound hydrolyzes  
it becomes a hydroxyl group thru/or any 1 term of 3.

claim 5] A metal finishing steel plate given in claim 1 characterized by being the low condensate  
the titanium monomer containing the radical from which a hydrolysis nature titanium  
compound low condensate hydrolyzes, and becomes a hydroxyl group thru/or any 1 term of 3.

claim 6] a metal finishing steel plate given in claim 1 to which a hydrolysis nature titanium  
compound is characterized by being a general formula (OR) 1; 4 (the inside of a formula and R  
being the same --- or it differing and the alkyl group of carbon numbers 1-5 being shown) thru/or  
any 1 term of 4.

claim 7] The metal finishing steel plate according to claim 1, 2, or 5 with which the above-  
mentioned low condensate is characterized by being 2-30 whenever [ condensation ].

claim 8] A metal finishing steel plate given in claim 1 to which the mixed rate of a titanium  
compound and hydrogen peroxide solution is characterized by a hydrogen peroxide being the 0.1  
100 weight section to the titanium compound 10 weight section thru/or any 1 term of 3.

claim 9] The metal finishing steel plate according to claim 1 characterized by compounds (B)  
being at least one sort of compounds chosen from a phosphoric acid, a metaphosphoric acid,  
condensed phosphoric acid, a condensation metaphosphoric acid, phosphate, a metaphosphate, a  
condensed phosphate, a condensation metaphosphate, zirconium hydrofluoric acid, titanium  
hydrofluoric acid, silicofluoric acid, a zirconium fluoridation salt, a titanium fluoridation salt, and  
\*\*\*\*.

claim 10] The metal finishing steel plate according to claim 1 or 9 with which the blending ratio  
coat of a compound (B) is characterized by being the 1 - 400 weight section to the solid  
content 100 weight section of the aqueous liquid (A) containing titanium.

claim 11] The metal finishing steel plate according to claim 1 characterized by an aqueous  
organic high molecular compound (C) being an aqueous organic high molecular compound chosen

from at least one sort of resin of epoxy system resin, phenol system resin, acrylic resin,  
urethane system resin, polyvinyl alcohol system resin, polyethylene glycol system resin, and  
olefin-carboxylic-acid system resin.

[Claim 12] The metal finishing steel plate according to claim 1 or 11 with which the blending ratio  
of coat of an aqueous organic high molecular compound (C) is characterized by being the 10 -  
2,000 weight section to the solid content 100 weight section of the aqueous liquid (A) containing  
titanium.

[Claim 13] A metal finishing steel plate given in claim 1 to which a titanium system rust-proofer  
is characterized by being the aqueous liquid of PHS 1-7 thru/or any 1 term of 12.

[Claim 14] The manufacture approach of the metal finishing steel plate characterized by applying  
and drying an after-treatment agent on the phosphate processing coat of a surface of metal so  
that desiccation coat thickness may serve as 0.05 ~ 5.0 g/m<sup>2</sup>.

[Translation done.]



## NOTICES \*

1) and 1B) are not responsible for any errors caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original exactly.

\*\*\* shows the word which can not be translated.  
in the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## Detailed Description of the Invention

[0001] [Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the metal finishing steel plate at a metal finishing steel plate and a list excellent in the workability and corrosion resistance which come to form the coat of an after-treatment agent on the phosphate processing coat of a surface of metal.

[0002] [Description of the Prior Art] Conventionally, generally chromate treatment and phosphate processing are performed to cold rolled sheet steel or a zinc system plating steel plate for the purpose of corrosion resistance improvement, improvement in coating adhesion, etc. [0003] However, chromate treatment has requiring great costs, a problem by the elution of the hexavalent chromium from a chemical conversion coat, etc. in the problem of the vaporization of chromate fume in down stream processing, and a waste-water-treatment facility further. Moreover, the public engine of many including IARC (International Agency for Research on Cancer Review) specifies chromate compounds as the carcinogen to the body, and they are very harmful matter. Moreover, phosphate processing has the problem of hexavalent chromium in order to usually perform after treatment (chromium sealing processing) by the solution containing hexavalent chromium after phosphate processing.

[0004] After processing in the water solution containing (1) pile aluminum phosphate as arts her than chromate treatment or phosphoric-acid zinc processing, the art which the approach refer to JP 51-71233A) of processing in the water solution containing the surface treatment approach (referring to JP 53-28857B) heated at the temperature of 550 degrees C and 150 - (2) onic acid etc. was proposed, and combined the art or these by (3) sodium nitrites, sodium phosphate, the imidazole, aromatic carboxylic acid, a surfactant, etc. is performed.

[0005] However, the approach of (1) does not have the enough adhesion of a coating, when coating a coating on this, and the approach of (2) is inferior in corrosion resistance, and each of approaches of (3) has the problem that the corrosion resistance at the time of being exposed to the ambient atmosphere of heat and high humidity is inferior.

[0006] Moreover, the ion which is examined also about the after-treatment approach of a phosphate processing coat which there is no toxic problem by heavy metal, such as a chromium compound, etc., and can show the coating adhesion more than the phosphate processing which tried out chromium sealing, and equivalent extent, and corrosion resistance, for example, contains metallic elements, such as titanium, a zirconium, and a hafnium, in JP 7-42423B, and is processing constituent which uses the poly alkenyl phenol polymer derivative as the base are proposed. However, even if it uses this processing constituent for the after treatment of the phosphate processing coat in a zinc system plating steel plate for the purpose of the after treatment of aluminum material, its effectiveness which there is almost no corrosion resistance improvement and controls generating of white rust is small.

[0007] The purpose of this invention is obtaining the metal finishing steel plate in which the coating adhesion more than the phosphate processing which there was no toxic problem by saving metal, such as a chromium compound, etc., and carried out chromium sealing when

processed metals' were steel plates, such as a zinc system plating steel plate and cold rolled sheet steel, and equivalent extent, workability, and corrosion resistance are shown. [0008] Moreover, the purpose of this invention is excellent in corrosion resistance, workability, and coating adhesion, and is from the field of environmental preservation to offer the manufacture approach of a satisfactory metal finishing steel plate.

[0009] [Means for Solving the Problem] This invention persons wholeheartedly as a result of research A hydrolysis nature titanium compound, a hydrolysis nature titanium compound low condensate, The aqueous liquid containing the titanium which at least one sort of titanium compounds and hydrogen peroxide solution which are chosen from hydroxylation titanium and a hydroxylation titanium low condensate are made to react, and is obtained. It came to complete a header and this invention for the ability of the above-mentioned purpose to be attained by making the coat which consists of an after-treatment agent containing at least one sort of compounds and the aqueous organic high molecular compound which are chosen from a phosphoric-acid system compound, metal hydrofluoric acid, and a metal hydrofluoric acid salt form.

[0010] According to this invention, on the phosphate processing coat of a surface of metal in this way (A) hydrolysis nature titanium compound, The aqueous liquid containing the titanium which at least one sort of titanium compounds and hydrogen peroxide solution which are chosen from a hydrolysis nature titanium compound low condensate, hydroxylation titanium, and a hydroxylation titanium low condensate are made to react, and is obtained. (B) The metal finishing steel plate characterized by coming to form the coat of the after-treatment agent containing at least one sort of compounds chosen from a phosphoric-acid system compound, metal hydrofluoric acid, and a metal hydrofluoric acid salt and an aqueous organic high molecular compound stable at seven or less (C) pH is offered.

[0011] Moreover, the manufacture approach of the metal finishing steel plate characterized by applying and making the phosphate processing coat front face of a surface of metal dry an after-treatment agent so that desiccation coat thickness may serve as 0.05 - 5.0 g/m<sup>2</sup> is offered.

[0012] [Embodiment of the Invention] The metal finishing steel plate of this invention applies an after-treatment agent to the phosphate processing coat front face of the steel plate by which phosphate processing was carried out, and it comes to dry it.

[0013] First, an after-treatment agent is explained.

[0014] The after-treatment agent used for after-treatment agent this invention contains at least one sort of compounds (B) and the aqueous organic high molecular compound (C) which are chosen from the aqueous liquid (A) containing titanium, a phosphoric-acid system compound, metal hydrofluoric acid, and a metal hydrofluoric acid salt.

[0015] The aqueous liquid (A) containing the titanium used by the aqueous liquid (A) after-treatment agent containing titanium is the aqueous liquid containing the titanium which at least one sort of titanium compounds and hydrogen peroxide solution which are chosen from a hydrolysis nature titanium compound, a hydrolysis nature titanium compound low condensate, hydroxylation titanium, and a hydroxylation titanium low condensate are made to react, and is obtained. As this aqueous liquid, if it describes above, a well-known thing can be especially used without a limit from the former, choosing it suitably.

[0016] The above-mentioned hydrolysis nature titanium compound is a titanium compound which has the hydrolysis nature machine coupled directly with titanium, and generates hydroxylation titanium by reacting with the moisture of water, a steam, etc. Moreover, in a hydrolysis nature titanium compound, whether all the radicals combined with titanium are hydrolysis nature machines or it is the hydroxy group with which the one section was hydrolyzed, neither is available.

[0017] Although it will not be restricted especially if hydroxylation titanium is generated by [above-mentioned] reacting with moisture like as a hydrolysis nature machine, the radicals (for example, halogen atoms (chlorine etc.), a hydrogen atom, sulfate ion, etc.) which form a low-grade alkoxyl group, titanium, and a salt are mentioned, for example.

[0018] especially as a hydrolysis nature titanium compound which contains a low-grade alkoxyl



as a hydrolysis nature machine, the tetra-alkoxy titanium of a general formula (OR) Ti 4 inside of a formula and R are the same or it differs and the alkyl group of carbon numbers 1-5 is shown) is desirable. As an alkyl group of carbon numbers 1-5, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an iso-propyl group, n-butyl, iso-butyl, sec-butyl, tert-butyl, etc. are mentioned, for example.

[019] Moreover, as a hydrolysis nature titanium compound which has the radical which forms anion and a salt as a hydrolysis nature machine, a titanium chloride, sulfuric-acid titanium, etc. are mentioned as a typical thing.

[020] A hydrolysis nature titanium compound low condensate is the above-mentioned low condensate of hydrolysis nature titanium compounds. Whether all the radicals combined with anion are hydrolysis nature machines or this low condensate is the hydroxyl group with which one section was hydrolyzed, neither is available for it.

[021] Moreover, the alk-titanic acid (hydroxylation titanium gel) obtained by the reaction of other solutions, such as a titanium chloride and sulfuric-acid titanium, and alkali solutions, such as ammonia and caustic alkali of sodium, can also be used as a low condensate.

[022] The compound of 2-30 is usable, and as aqueous liquid (A) with desirable using the thing 2-10 within the limits especially whenever [condensation], whenever [in the above-mentioned hydrolysis nature titanium compound low condensate or the above-mentioned hydroxylation titanium low condensate / condensation] can use a well-known thing without a

it especially from the former, if it is the aqueous liquid containing the titanium obtained by using the above-mentioned titanium compound and hydrogen peroxide solution react, specifically, the following can be mentioned.

[023] \*\* The titanil ion hydrogen-peroxide complex or titanil-acid (pel oxo-titanium hydrate) ester solution (refer to JP 63-35419 A and JP 1-224220 A) which adds hydrogen peroxide solution to the gel or the sol of water titanium oxide, and is obtained.

[024] \*\* The liquid for titania film formation obtained by making hydrogen peroxide solution act on the hydroxylation titanium gel manufactured from the titanium chloride, the sulfuric-acid titanium water solution, and the basic solution, and compounding (refer to JP 9-71413 A and JP 10-67516 A).

[025] Moreover, in the above-mentioned liquid for titania film formation, the hydroxylation titanium gel called an alk-titanic acid is settled by making titanium, the titanium chloride which is the radical which forms a salt and a sulfuric-acid titanium water solution, and alkali solutions, such as ammonia and caustic alkali of sodium, react. Subsequently, a yellow transparent aqueous liquid can be obtained by separating hydroxylation titanium gel, rinsing well, adding hydrogen peroxide solution further, and carrying out decomposition removal of the excessive hydrogen peroxide by the decantation using water.

[026] This alk-titanic acid that described above and precipitated is in the gel state giant-molecule-sized by OH comrade's polymerization and hydrogen bond, and cannot be used as aqueous liquid which contains titanium the way things stand. If hydrogen peroxide solution is added to this gel, a part of OH will be in a peroxidation condition, the dissolution or a macromolecule chain will be in a kind of sol condition divided by low-molecular as peroxotitanic acid ion, it becomes water and oxygen, and decomposes and an excessive hydrogen peroxide can be used now as aqueous liquid containing the titanium for inorganic film formation.

[027] Since this sol contains only an oxygen atom and a hydrogen atom in addition to a titanium atom and it generates only water and oxygen when changing with desiccation or baking to anion oxide, it does not need removal of a carbon component required for pyrolysis, such as a gel process and a sulfate, or a halogen component, but can create the crystalline titanium oxide film with a comparatively high consistency also at low temperature conventionally.

[028] \*\* Add a hydrogen peroxide to the inorganic titanium compound water solution of a titanium chloride or sulfuric-acid titanium, and make a \*\* RUOKISO titanium hydrate form. After making the precipitate of a pel oxo-titanium hydrate polymer form by leaving or heating the solution which added the alkali to this and was obtained. The solution for titanil-acid ghost formation which removal dissolution components other than the water which originates in a titanium content raw material solution at least, and a hydrogen peroxide is made to act further,

and is obtained (refer to JP 2000-247638 A and JP 2000-247639 A).

[0028] the aqueous liquid (A) used by this invention -- the above -- although the aqueous liquid containing the titanium obtained by the well-known approach can be used, the aqueous liquid containing the titanium further obtained by the approach of adding and manufacturing a titanium compound in hydrogen peroxide solution can be used. It is desirable to use the hydrolysis nature titanium compound which contains the radical which is expressed with said general formula (OR) Ti 4 (the inside of a formula and R are the same -- or it differs and the alkyl group of carbon numbers 1-5 is shown), and which hydrolyzes and turns into a hydroxyl group as this titanium compound, and its hydrolysis nature titanium compound low condensate.

[0030] The mixed rate of a hydrolysis nature titanium compound and/or its low condensate (these things are only hereafter abbreviated to "hydrolysis nature titanium compound A"), and hydrogen peroxide solution has desirable within the limits of the 0.1 ~ 100 weight section, especially 1 ~ 20 weight section to the hydrolysis nature titanium compound and 10 weight section at hydrogen-peroxide conversion. If it becomes under the 0.1 weight section by hydrogen-peroxide conversion, chelate formation will not be enough and will carry out nebula precipitate. On the other hand, since active oxygen dangerous during storage will be emitted that an unreacted hydrogen peroxide tends to remain if the 100 weight sections are exceeded, it is not desirable.

[0031] Although especially the hydrogen-peroxide concentration of hydrogen peroxide solution is not limited, it is desirable that it is 3 ~ 30% of the weight of within the limits in respect of the solid content of generation liquid related to paint workability in the ease of dealing with it.

[0032] Moreover, the aqueous liquid (A) which comes to use hydrolysis nature titanium compound can be manufactured by making hydrolysis nature titanium compound react for 10 minutes to 20 hours by within the limits with a hydrogen peroxide solution and a reaction temperature of 1~70 degrees C.

[0033] The aqueous liquid (A) which comes to use hydrolysis nature titanium compound a by making hydrolysis nature titanium compound a and hydrogen peroxide solution react Hydrolyze with water and a hydrolysis nature titanium compound generates a hydroxyl-group content titanium compound. Subsequently, it is imagined as what is configured in the hydroxyl-group content titanium compound which the hydrogen peroxide generated, when the coordination by this hydrolysis reaction and hydrogen peroxide happens near the coincidence, it is obtained, and the chelate liquid with which stability is equal to long-term, very high preservation in a room temperature region is generated. Hydroxylation titanium gel used by the conventional process is partially three-dimensions-sized by Ti-O-Ti association, and this gel essentially differs from the object to which hydrogen peroxide solution was made to react about a presentation and stability.

[0034] The titanium oxide dispersion liquid containing the ultrafine particle of the titanium oxide which crystallized the aqueous liquid (A) which comes to use hydrolysis nature titanium compound a when heat-treatment or autoclave processing was performed above 80 degrees C are obtained. At less than 80 degrees C, crystallization of titanium oxide does not fully progress. Thus, the range of 10nm or less of particle diameter of a titanium oxide ultrafine particle of the manufactured titanium oxide dispersion liquid is 1nm ~ 6nm preferably. Moreover, the appearance of these dispersion liquid is a translucent-like thing. Since film formation nature will fail if this particle diameter becomes larger than 10nm (a crack is produced in 1 micrometers or more), it is not desirable. These dispersion liquid can be used similarly.

[0035] The aqueous liquid (A) which comes to use hydrolysis nature titanium compound a can form the precise titanium oxide film which was excellent in adhesion with itself by heat-treating at spreading desiccation or low temperature into a steel plate ingredient.

[0036] Especially as heat-treatment temperature, it is desirable to form 200 degrees C or less of titanium oxide film at the temperature of 150 degrees C or less, for example.

[0037] The aqueous liquid (A) which comes to use hydrolysis nature titanium compound a forms the titanium oxide film of the amorphous substance (amorphous) which contains a hydroxyl group a little with the above-mentioned temperature.

[0038] Moreover, since the titanium oxide dispersion liquid which carried out heat-treatment of



degrees C or more can form the crystalline titanium oxide film only by applying, they are used as a coating material of the ingredient whose heat-treatment is impossible.

[038] In this invention, the aqueous liquid (it abbreviates to "aqueous liquid (A-1)" hereafter) containing the titanium which the same hydrolysis nature titanium compound as the above (A) or a hydrolysis nature titanium compound low condensate, and hydrogen peroxide solution is made to react, and is further obtained under existence of a titanium oxide sol as aqueous liquid (A) can be used. It is desirable to use the titanium monomer containing the radical which is pressed with the above-mentioned general formula (OR) Ti<sub>4</sub> (the inside of a formula and R is the same --- or it differs and the alkyl group of carbon numbers 1-5 is shown) as a hydrolysis nature titanium compound and/or a hydrolysis nature titanium compound low condensate hydrolysis nature titanium compound a) and which hydrolyzes and turns into a hydroxyl group.

[040] The above-mentioned titanium oxide sol is a non-fixed form titania and a sol which the titania particle distributed in water (aqueous organic solvents, such as an alcoholic system and an alcoholic ether system, may be contained if needed).

[041] As the above-mentioned titanium oxide sol, a well-known thing can be used from the prior art. What hydrolyzes \*\* titanium solutions, such as (1) sulfuric-acid titanium and sulfuric-acid titanium, for example, and is obtained as this titanium oxide sol. (2) What hydrolyzes organic anion compounds, such as a titanium alkoxide, and is obtained. (3) What calcinated the non-fixed form titania sol and this titanium oxide aggregate which distributed in water titanium oxide aggregates, such as what hydrolyzes or neutralizes and can obtain halogenation titanium solutions, such as a titanium tetrachloride, considered as the anatase titanium particle, and distributed this thing in water can be used. Baking of an amorphous titania can transform an amorphous titania to an anatase mold titania, if it calcinates at the temperature beyond the crystallization temperature of anatase, for example, the temperature of 400 degrees C ~ 500 degrees C or more, at least. As hydro-sol of this titanium oxide, TKS-201 (the TAYCA [CORP.] ORP. make, a trade name, anatase crystal form, mean particle diameter of 0.1 μm, TA-15 (the san Chemistry company make, a trade name, anatase crystal form), STS-11 (the Taihara kogyo [Kaisha, Ltd.] Kaisha, Ltd. make, a trade name, anatase crystal form), etc. are mentioned.

[042] The weight ratio of the above-mentioned titanium oxide sol at the time of using it in order to make hydrolysis nature titanium compound a) and hydrogen peroxide solution react, and a titanium hydrogen-peroxide reactant --- 1/99 ~ 99/1 --- is 90/[about 10/90 ~ 1] 10 range preferably. Since film formation nature is inferior when the effectiveness which added titanium oxide sol, such as stability and photoreaction nature, will not be seen if a weight ratio becomes less than 1/99, but 99/1 is exceeded, it is not desirable.

[043] The mixed rate of hydrolysis nature titanium compound a) and hydrogen peroxide solution is desirable within the limits of the 0.1 ~ 100 weight section, especially 1 ~ 20 weight section to a hydrolysis nature titanium compound and 10 weight section at hydrogen-peroxide conversion. If becomes under the 0.1 weight section by hydrogen-peroxide conversion, chelate formation will be enough and will carry out nebula precipitate. On the other hand, since active oxygen ingenuous during storage will be emitted that an unreacted hydrogen peroxide tends to remain if a 100 weight sections are exceeded, it is not desirable.

[044] Although especially the hydrogen-peroxide concentration of hydrogen peroxide solution is limited, it is desirable that it is 3 ~ 30% of the weight of within the limits in respect of the solid content of generation liquid related to paint workability in the case of dealing with it.

[045] Moreover, aqueous liquid (A-1) can be manufactured by making hydrolysis nature titanium compound a react under existence of a titanium oxide sol for 10 minutes to 20 hours by within limits with a hydrogen peroxide solution and a reaction temperature of 1-70 degrees C.

[046] Aqueous liquid (A-1) by making hydrolysis nature titanium compound a react with hydrogen peroxide solution hydrolyzes with water and hydrolysis nature titanium compound a generates a hydroxyl-group content titanium compound. Subsequently, it is imagined as what is configured in the hydroxyl-group content titanium compound which the hydrogen peroxide generated, when the coordination by this hydrolysis reaction and hydrogen peroxide happens

near the coincidence, it is obtained, and the chelate liquid with which stability is equal to long-term, very high preservation in a room temperature region is generated. Hydroxylation titanium gel used by the conventional process is partially three-dimension-sized by Ti-O-Ti association, and this gel essentially differs from the object to which hydrogen peroxide solution was made to react about a presentation and stability. Moreover, a condensation reaction comes to prevent occurring and thickening in part by using a titanium oxide sol at the time of composition. The reason is considered to adsorb the front face of a titanium oxide sol and for a condensation reaction object to prevent macromolecularization in the solution condition.

[0047] Moreover, the titanium oxide dispersion liquid containing the ultrafine particle of the titanium oxide which crystallized the aqueous liquid (A-1) containing titanium when heat-treatment or autoclave processing was performed above 80 degrees C are obtained. At less than 80 degrees C, crystallization of titanium oxide does not fully progress. Thus, the range of 10nm or less of particle diameter of a titanium oxide ultrafine particle of the manufactured titanium oxide dispersion liquid is 1nm ~ 6nm preferably. Moreover, the appearance of these dispersion liquid is a translucent-like thing. Since film formation nature will fail if this particle diameter becomes larger than 10nm (a crack is produced in 1 micrometers or more), it is not desirable. These dispersion liquid can be used similarly.

[0048] The aqueous liquid (A-1) containing titanium can form the precise titanium oxide film which was excellent in adhesion with itself by heat-treating at spreading desiccation or low temperature into a steel plate ingradient.

[0049] Especially as heat-treatment temperature, it is desirable to form 200 degrees C or less of titanium oxide film at the temperature of 150 degrees C or less, for example.

[0050] The aqueous liquid (A-1) containing titanium forms the titanium oxide film of the anatase which contains a hydroxyl group a little with the above-mentioned temperature.

[0051] Since the above-mentioned aqueous liquid which used hydrolysis nature titanium compound a especially, and aqueous liquid (A-1) have the engine performance excellent in storage stability, corrosion resistance, etc. as aqueous liquid (A) of this invention, it is desirable to use this thing.

[0052] Addition distribution of other pigments and sols can also be carried out at the aqueous liquid (A) containing the above-mentioned titanium if needed. As an additive, a mica, talc, a silica, a baryta, clay, etc. can mention as an example a titanium oxide sol, titanium oxide powder, etc. which are marketed.

[0053] The compounds which are the (B) components of (Compound B) after-treatment agent are at least one sort of compounds chosen from a phosphoric-acid system compound, metal hydrofluoric acid, and a metal hydrofluoric acid salt.

[0054] As the above-mentioned phosphoric-acid system compound, condensed phosphoric acid, these salts, etc., such as mono-phosphoric acids, such as a \*\* phosphoric acid, a strong phosphoric acid, triphosphoric acid, the following \*\* phosphoric acid, hypophosphoric acid, the Tati metaphosphoric acid, a 2 \*\* phosphoric acid, diphosphoric acid, a PIRO \*\* phosphoric acid, a pyrophosphoric acid, a meta \*\* phosphoric acid, a metaphosphoric acid, a phosphoric acid (orthophosphoric acid), and a phosphoric-acid derivative, and these salts, the Tripoli phosphoric acid, a tetraamin acid, a hexamin acid, and a condensed-phosphoric-acid derivative, are mentioned, for example, these compounds --- one sort --- or two or more sorts can be used, combining. Moreover, as an alkali compound which forms the above-mentioned salt, organic [such as a lithium, sodium, a potassium, and ammonium] or an inorganic alkali compound is mentioned, for example. Furthermore, it is desirable to use what has solubility in water as a phosphoric-acid system compound.

[0055] Especially as a phosphoric-acid system compound, since a sodium pyrophosphate, sodium tripolyphosphate, tetraamin acid sodium, a metaphosphoric acid, metaphosphoric-acid ammonium, hexametaphosphoric acid sodium, etc. demonstrate the effectiveness excellent in the storage stability of this paint, or the rust-proofing nature of a paint film, it is desirable to use this thing. [0056] In this invention, it is thought that the compound of the aqueous liquid (A) and the phosphoric-acid system compound containing the above-mentioned titanium forms complex structure among both when the acid phosphoric-acid radical ion combined with this phosphoric-





id system compound configurates to titanium ion.

[057] Moreover, the thing for which such a reaction can react easily, for example, is left in ordinary temperature (20 degrees C) by only mixing both component for about 5 minutes to about 1 hour --- moreover --- the case where mixture is overheated compulsorily --- for example, about 30- it can heat for [ for / about 1 minute / - ] about 30 minutes at about 70 degrees C.

[058] As the above, metal hydrofluoric acid, and a metal hydrofluoric acid salt, zirconium hydrofluoric acid, titanium hydrofluoric acid, silicofluoric acid, a zirconium fluoridation salt, a zirconium fluoridation salt, \*\*\*\*\*, etc. can be mentioned. As what forms the salt metal hydrofluoric acid, although sodium, a potassium, a lithium, ammonium, etc. are mentioned, a potassium and sodium are desirable and zirconium potassium fluoride, titanium potassium fluoride, sodium silicofluoride, potassium silicofluoride, etc. are mentioned as an example especially, for example.

[059] The number of a phosphoric-acid system compound, metal hydrofluoric acid, and metal hydrofluoric acid salts is one, or two or more sorts can be mixed, they can be used, and the adding ratio of each of a compound (B) has desirable within the limits of the 1 - 400 weight ratio, especially the 10 - 200 weight ratio to the solid content 100 weight section of the viscosity liquid (A) containing titanium.

[060] An aqueous organic high molecular compound (C) is blended in addition to the component which the aqueous organic (high molecular-compound C) after-treatment agent described above. If the organic resinous principle dissolved or distributed condenses an aqueous organic high molecular compound (C), and it sediments and is excellent in the stability of the aqueous liquid of the organic high molecular compound (C) itself which does not have a possibility of inducing the abnormalities of thickening or gelation in water at seven or less pH, it can use a well-known thing from the former.

[061] What has the azeotropic water solubility, water-dispersion, or emulsion nature can be used as an aqueous organic high molecular compound (C). An organic high molecular compound can be performed in water from the former as aqueous-izing, decantation, and an approach of making it emulsify using a well-known approach. As an organic high molecular compound depending specifically aqueous-izing and the functional group which can carry out [ moisture water ]-izing for example, a hydroxyl group, a carboxyl group, an amino (imino) radical, and a sulfide radical --- The thing and need containing at least one sort, such as a phosphine radical, is accepted. A part or all of these functional groups if it is acidic resin (carboxyl group content sin etc.), ethanamine, amine compound [ such as triethanolamine, ] --- aqueous ammonia, if it the thing neutralized with alkali-metal hydroxides, such as a lithium hydroxide, a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide, and basic resin (amino-group content resin etc.) Fatty acids, such as an acetic acid and a lactic acid, what was neutralized by mineral acids, such as a phosphoric acid, can be used.

[062] As this aqueous organic high molecular compound (C) epoxy system resin, phenol system resin, acrylic resin, urethane system resin, olefin-carboxylic-acid system resin, nylon system resin, the resin that has polyoxyethylene chain, polyvinyl alcohol, polyglycerin, a carboxymethyl cellulose, a hydroxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, etc. are mentioned, for example.

[063] The cation system epoxy resin which comes to add an amine to an epoxy resin as the above-mentioned epoxy system resin; modified epoxy resins, such as acrylic denaturation and ethane denaturation, etc. can use it suitably. The 2nd class Monod who has an epoxy compound, an addition product (for example, refer to U.S. Pat. No. 3984299 specification), epoxy compound with the 1st class Monod or polyamine, the 2nd class Monod or polyamine, the 1 or 2 class mixing polyamine, etc., and the ketimine-ized 1st class amino group as a cation system epoxy resin, for example, or an addition product with polyamine (for example, refer to U.S. Pat. No. 4,017,438 specification); the etherification resultant (for example, refer to JP 59-43013A) of epoxy compound and the hydroxyl compound which has the ketimine-ized 1st class amino group, etc. be raised.

[064] The above-mentioned epoxy compound has number average molecular weight within the limits of 400-4000 especially 800-2000, and 190-2000, and the thing that is especially within a limits of 400-1000 are suitable for weight per epoxy equivalent. Such an epoxy compound

can be obtained by the reaction of for example, a polyphenol compound and EPIPHENOLH diene compounds. As a polyphenol compound for example, screw (4-hydroxyphenyl) -2, 2'-propane, 4, and 4-dihydroxy benzophenone, A screw (4-hydroxyphenyl) -1, 1'-ethane, a screw (4-hydroxyphenyl) -1, 1'-isobutane, A screw (4-hydroxy-tert-butylphenyl) -2, 2'-propane, Bis(2-hydroxy naphthyl) methane, 1,5-dihydroxy naphthalene, Bis(2, 4-dihydroxy phenyl) methane, tetrapod (4-hydroxyphenyl) -1, 1, 2, and 2'-ethane, 4, and 4-dihydroxy diphenylsulfone, a phenol novolak, a cresol novolak, etc. are raised.

[065] What heated a phenol component and formaldehyde under existence of a reaction catalyst, and made aqueous addition and the high molecular compound which is made to carry out condensation and is obtained as the above-mentioned phenol system resin can be used suitably. As the above-mentioned phenol component which is a start raw material 2 functionality phenolic compound, 3 functionality phenolic compound, the phenolic compound of four or more functionality, etc. can be used. As a 2 functionality phenolic compound or cresol, p-cresol, p-tert-butylphenol, p-ethylphenol, 2, 3-xyleneol, 2, and 5-xyleneol etc. as a 3 functionality phenolic compound A phenol, m-cresol, m-ethylphenol, 3,5-xyleneol, m-methoxy phenol, etc. can mention bisphenol A, Bisphenol F, etc. as a 4 functionality phenolic compound. The number of these phenolic compounds is one, or two or more sorts can use them, mixing.

[066] As the above-mentioned acrylic resin, the homopolymer with the radical of the hydrophilic property of a carboxyl group, the amino group, a hydroxyl group, etc. of a monomer or a copolymer, the copolymer of a monomer with the radical of a hydrophilic property and a monomer copolymerizable in addition to this, etc. are mentioned, for example. These are an emulsion polymerization, a suspension polymerization, or resin that carries out solution polymerization, and is denaturalized and obtained in neutralization, the aqueous-ized resin, or this resin if needed.

[067] As the above-mentioned carboxyl group content monomer, an acrylic acid, methacrylic acid, a maleic acid, a maleic anhydride, a crotonic acid, an itaconic acid, etc. can be mentioned.

[068] As a nitrogen-containing monomer, N and N'-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Nitrogen-containing alkyl (meta) acrylate, such as N and N'-diethylaminoethyl (meta) acrylate and N-4-butyramino ethyl (meta) acrylate, Acrylamide, Methacrylamide, N-methyl (meta) acrylamide, N-ethyl (meta) acrylamide, N-methylmethacrylamide, N-methoxymethyl (meta) acrylamide, N-butoxy methyl (meta) acrylamide, N, and N'-dimethyl (meta) acrylamide, Polymerization nature amides, 2-vinylpyridines, such as N and N'-dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, N, and N'-dimethylaminoethyl (meta) acrylamide, Aromatic series nitrogen-containing monomers, such as a 1-vinyl-2-pyrrolidone and 4-vinylpyridine, allylamine etc. is mentioned.

[069] As a hydroxyl-group content monomer, the compound which carried out ring opening polymerization of the epoxide-caprolactone to the monoester ghost with polyhydric alcohol and acrylic acids, such as 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxypropyl (meta) acrylate, 2, 3-dihydroxy butyl (meta) acrylate, 4-hydroxy butyl (meta) acrylate, and polyethylene-glycol monochroma (meta) acrylate, the monoester ghost above-mentioned polyhydric alcohol with a methacrylic acid and an acrylic acid, or a methacrylic acid is mentioned.

[070] As a monomer, in addition, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-propyl (meta) acrylate, isopropyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, tert-butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, n-octyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, Alkyl (meta) acrylate of the carbon numbers 1-24, such as triacyl (meta) acrylate, octadecyl (meta) acrylate, and isostearyl (meta) acrylate; styrene, vinyl acetate, etc. are mentioned. The number of these compounds is one, or they can be used combining two or more sorts. In this invention, "acrylate (meta)" means acrylate or methacrylate.

[071] As the above-mentioned urethane system resin, the need is accepted in the polyurethane which consists of polyol and diisocyanate, such as polyester polyol and polyether polyol. Diol, Chain expanding is carried out under existence of the chain expanding agent which is a low molecular weight compound with two or more active hydrogen, such as diamine, what was distributed or dissolved in stability can be used suitably, and a well-known thing can be used underwater widely (for example, JP 42-24192B ---) Refer to JP 42-5318B, JP 49-888E, JP 49-33104B, JP 59-15027B, and JP 53-25175B. As an approach of distributing



dissolving polyurethane resin underwater in stability, the following approach can be used, for example.

072] (1) How to give a hydrophilic property, and distribute or dissolve underwater by self-sulfonation by introducing isocyanate radicals, such as a hydroxyl group, an amino group, and a carboxyl group, into the side chain or end of a polyurethane polymer.

073] (2) How to distribute compulsorily underwater the polyurethane polymer which blocked a polyurethane polymer or end isocyanate radical which the reaction completed by block agents, such as an oxime, alcohol, a phenol, a mercaptan, an amine, and sodium bisulfite, using an oxidizer and mechanical shearing force. How to mix with water / emulsifier / chain expanding agent the urethane polymer which furthermore has an end isocyanate radical, and to perform centralization and macromolecule quantification to coincidence using mechanical shearing force.

074] (3) How to use the water-soluble polyol like a polyethylene glycol as polyol of a polyurethane main raw material, and distribute or dissolve in water underwater as meltable polyurethane.

075] About the above-mentioned distribution or the dissolution approach, it is not limited to a single approach by the above-mentioned polyurethane system resin, and the mixture obtained by each approach can also be used for it.

076] As diisocyanate which can be used for composition of the above-mentioned polyurethane system resin. The diisocyanate of aromatic series, an alicyclic group, and aliphatic series is mentioned. Specifically Hexamethylene diisocyanate, Tetramethylene diisocyanate, 3, 3'-methylene-4, 4'-biphenylene diisocyanate, p-xylylene diisocyanate, m-xylylene diisocyanate, 1, 4-(G SOSHIANATO methyl) cyclohexanone, 1, 4-(G SOSHIANATO methyl) cyclohexanone, 4, 4-(G SOSHIANATO methyl) cyclohexanone, 4, 4'-methylenebis (cyclohexyl isocyanate), isophorone diisocyanate, 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, phenylmethane diisocyanate, m-phenylene diisocyanate, 2, 4-naphthalene diisocyanate, 3, 4-dimethyl-4, 4'-biphenylene diisocyanate, 4, 4'-biphenylene diisocyanate, etc. are mentioned. 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, d especially isophorone diisocyanate are [ among these ] desirable.

077] As the commercial item of the above-mentioned polyurethane system resin --- hide run 4-330 --- said --- HW-340 --- said --- HW-350 (all are the Dai-nippon Ink & Chemicals, Inc. (sake) and super FREX 100 --- said --- 150, this F-3438D (all are the Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., d. make), etc. can be mentioned.

078] As the above-mentioned polyvinyl alcohol resin, it is desirable that it is 87% or more of hydroxyl alcohol whenever [ saponification ], and it is desirable that it is 98% or more of the so-called full saponification polyvinyl alcohol whenever [ saponification ] especially, and it is suitable at number average molecular weight is within the limits of 3,000-100,000.

079] The blocking polyoxy alkylene glycol which has a polyoxyethylene chain or a polyoxypropylene chain, could use suitably as resin which has the above-mentioned polyoxyalkylene chain, for example, the polyethylene glycol, the polypropylene glycol, the above-mentioned polyoxyethylene chain, and the above-mentioned polyoxypropylene chain combined in a shape of a block can be mentioned.

080] As the above-mentioned olefin-carboxylic-acid system resin, water-dispersion [ at least a sort of ] or water soluble resin chosen from two sorts, copolymer [ of olefins, such as ethylene and a propylene, and polymerization nature unsaturated carboxylic acid ] \*\* and resin which adds and carries out the emulsion polymerization of the polymerization nature unsaturated compound to the dispersion liquid of this copolymer, and comes to construct a stage in a particle further, can be used.

081] The above-mentioned copolymer \*\*\* are one sort of an olefin and unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid (meta) and a maleic acid, or two sorts or more of copolymers. In is copolymer \*\*, it is suitable that the content of this unsaturated carboxylic acid is 5 ~ 40% of a weight of within the limits preferably three to 50% of the weight, and the acid radical in a polymer can be distributed in water by neutralizing by the alkali.

082] The above-mentioned resin \*\* is bridge formation resin which adds and carries out the

emulsion polymerization of the polymerization nature unsaturated compound to the water dispersion of copolymer \*\*, and comes to construct a bridge in a particle further. As this polymerization nature unsaturated compound, the vinyl monomers enumerated, for example by explanation of said water-dispersion or water-soluble acrylic resin are mentioned, and one sort or two sorts or more can be used, choosing them suitably.

0083] The blending ratio of coal of an aqueous organic high molecular compound (C) has desirable within the limits of the 10 ~ 2,000 weight section, especially the 100 ~ 1,000 weight section from points, such as the stability of liquid, and anti-corrosiveness, to the solid content 100 weight section of the aqueous liquid (A) containing titanium.

0084] Since an after-treatment agent serves as a stable liquid in neutrality or an acid field, especially its pHs 1~7, especially range of 1~5 are desirable.

0085] In an after-treatment agent, pigments, such as a thickener, a surface active agent, an antimicrobial agent, rust-proofers (a tannic acid, phytic acid, benzotriazol, etc.), a color pigment, an extender, and a rust preventive pigment, can be contained in addition to the above-mentioned component.

0086] Moreover, it can be diluted and used for an after-treatment agent if needed with hydrophilic solvents, such as a methanol, ethanol, isopropyl alcohol, an ethylene glycol system, and a propylene glycol system.

0087] As a metal with which the phosphate processing coat to which the after-treatment agent of this invention is applied is formed, especially if a front face is a metal, it is not restricted, and what is the alloy with which a front face makes a part iron, aluminum, zinc, copper, tin, and these metals can be mentioned, and a griddle, a zinc system plating steel plate, an aluminum plate, an aluminum plating steel plate, etc. can be mentioned as an example of representation, for example. As the above-mentioned zinc system plating steel plate, a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, an electrolytic zinc-coated carbon steel sheet, an iron-zinc alloy plating steel plate, a nickel-zinc alloy plating steel plate, an aluminum-zinc alloy plating steel plate, etc. can be mentioned, for example.

0088] Moreover, a phosphate processing coat makes a phosphate processing coat form in the above-mentioned surface of metal on the surface of a metal by performing phosphate processing of phosphoric-acid iron processing of itself known, phosphoric-acid zinc processing, etc. by dip coating, a roll coating method, etc. Although especially the coat weight of the phosphate processing coat in a surface of metal is not limited, it is usually suitable from points, such as workability and coating adhesion, that they are 0.05 ~ 5 g/m<sup>2</sup> and within the limits which serves as 1 ~ 3 g/m<sup>2</sup> preferably.

0089] Next, the after-treatment approach of the phosphate processing coat using the after-treatment agent of this invention is explained.

0090] In the after-treatment approach of this invention, the phosphate processing coat from face formed on the surface of the metal is made to apply and dry the after-treatment agent of above-mentioned this invention, and after treatment is performed.

0091] It faces applying the after-treatment agent of this invention to the phosphate processing coat from face formed in the front face of the above-mentioned metal. According to coverage, the viscosity of an after-treatment agent is usually adjusted within the limits of 5 ~ 100 mPa·s extent with water. For example, it can apply by the methods of application, such as roll coating, paint, spray painting, brush coating, paint flow coating, dip coating, and diaphragm paint that removes excessive liquid according to a diaphragm after liquid application, and after treatment can be performed to a phosphate processing coat by subsequently making it heat and dry. It is suitable from points, such as corrosion resistance, workability, and coating adhesion, that the quantity for application of an after-treatment agent is usually 0.05 ~ 5.0 g/m<sup>2</sup> and within the limits which serves as 0.1 ~ 2 g/m<sup>2</sup> preferably by desiccation coat weight. Especially if desiccation conditions are conditions which can dry the applied after-treatment agent, they are not limited, but when the coated object which is the metal in which the phosphate processing coat was formed makes it dry continuously by the shape of a sheet, it is usually suitable for them to carry out grade (for highest attainment temperature of steel plate to be about 80~150 degrees C) heating for 10 ~ 100 seconds at 100~250 degrees C of ambient temperature.



092] Although the phosphate processing coat which is obtained by the after-treatment process of this invention and by which after treatment was carried out is excellent in corrosion resistance, workability, etc. and can also be used as a rust-proofing steel plate as it is, it is well also in paint film adhesion, and can also form the upper coat further on the metal plate which has this phosphate processing coat by which after treatment was carried out. Various coating constituents can be used for the constituent which besides forms a layer coat that what necessary is just to select suitably according to the purpose. As this coating constituent, a oxidation coat formation constituent, a high corrosion resistance coat formation constituent, a inner coating, a coloring top coat, etc. can be mentioned, for example. A lubrication coat formation constituent, a high corrosion resistance coat formation constituent, or a primer coating may be painted, it may dry, and a coloring top coat may be further painted on it.

093] Effect of the Invention] It is thought that this invention produces the following effectiveness on having the above-mentioned configuration.

094] By painting the after-treatment agent which has the above-mentioned configuration in is invention on a phosphate processing steel plate, heating, and forming a titanium system corrosion prevention coat. The phosphoric-acid system compound which is the (B) component which constitutes a titanium system rust-proofer, metal hydrofluoric acid, a metal hydrofluoric acid salt, etc. act as a metal etching agent, and, on the other hand, with the aqueous liquid (A) of the aqueous organic high molecular compound (C) containing titanium it excels in adhesion to a material, an oxygen penetrable and steam penetrable small coat is formed, it is surmised that it serves to heighten the corrosion prevention effectiveness by phosphate processing. Further, and a metal finishing steel plate with very high anti-corrosiveness and endurance is obtained.

095]

Example] Hereafter, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained still more concretely. Hereafter, the "weight section" and "the weight" are meant as "section" and "weight", respectively. This invention is not restricted to the following examples.

096] Aqueous ammonia (1-9) was dropped at the solution which set five cc of 60% solutions of example of manufacture manufacture 1 titanium tetrachlorides of titanium system aqueous liquid 500 cc with distilled water, and hydroxylation titanium was settled. With distilled water, ten cc 30% solutions of hydrogen peroxide solution was added, they were stirred after washing, and an titanium system aqueous liquid (A1) of 2% of solid content with the viscosity containing titanium yellow translucence was obtained.

097] It was dropped agitating at 20 degrees C in the mixture of the 30% hydrogen-peroxide-solution 10 section and the deionized water 100 section having covered [ of the example of manufacture 2 tetrapod iso-propoxytitanium 10 section, and the iso-propanol 10 section ] it for hour. It riped at 25 degrees C after that for 2 hours, and titanium system aqueous liquid (A2) of : of solid content of yellow transparency which is viscous for a while was obtained.

098] Titanium system aqueous liquid (A3) of 2% of solid content was obtained on the same manufacture conditions using tetra-n-butoxytitanium instead of the tetra-iso-propoxytitanium of e example of manufacture of example of manufacture 3 titanium system aqueous liquid (A2). 099] Titanium system aqueous liquid (A4) of 2% of solid content was obtained on the same manufacture conditions using the trimer of tetra-iso-propoxytitanium instead of the tetra-iso-propoxytitanium of the example of manufacture of example of manufacture 4 titanium system aqueous liquid (A2).

100] In the example of manufacture of example of manufacture 5 titanium system aqueous liquid (A2), hydrogen peroxide solution was dropped over 1 hour at 50 degree C of \*\*\*\*\* 3 nes, it riped at 60 more degrees C for 3 hours, and titanium system aqueous liquid (A5) of 2% solid content was obtained.

101] The example of manufacture 6 titanium system water solution (A3) was heat-treated at : degrees C for 6 hours, and titanium system aqueous liquid (A6) of 2% of solid content with insoluble white yellow was obtained.

102] The mixture of the example of manufacture 7 tetrapod iso-propoxytitanium 10 section

and the iso-propanol 10 section was dropped agitating at 10 degrees C in the mixture of the five sections (solid content), the 30% hydrogen-peroxide-solution 10 section, and the deionized water 100 section having TKS-applied it for 1 hour (the TAYCA CORP. make, titanium oxide sol). It riped at 10 degrees C after that for 24 hours, and titanium system aqueous liquid (A7) of 2% of solid content of yellow transparency which is viscous for a while was obtained.

[0103] In the 4 Thru openings flask of 1L equipped with example of manufacture manufacture B thermometer of acrylic resin, \*\*\*\*\* the condenser, and the dropping funnel Put in the isopropyl alcohol 180 section and the temperature after a nitrogen purge and in a flask is adjusted to 85 degrees C. The ethyl acrylate 140 section, the methyl methacrylate 68 section, the styrene 15 section, About 2 hours is required and dropped with the catalyst which consists of the 2 and 2'-azobis (2, 4-dimethyl WAREO nitril) 6 section the monomer mixture which consists of the N-n-butoxy methacrylamide 15 section, the 2-hydroxyethyl acrylate 38 section, and the acrylic-acid 24 section. It is the after [ dropping termination ] said temperature, and if a reaction is continued for further 5 hours, about 65% of solid content and the transparent and colorless resin solution of the acid number 67 [ about ] will be obtained for conversion about 100%. The dimethylamino ethanol 108 section was mixed to this resin solution 500 section, and the acrylic resin water dispersion (C1) of 30% of solid content was obtained by fully stirring after adding water.

[0104] After adding Epiccoat 1003 resin (epoxy resin by shell chemistry company; molecular weight 3,750) 1.680g (0.5 mols), and 1,000g of mixed solvents of methyl isobutyl ketone / xylene =1 / 1 (weight ratio) to the reactor equipped with the example of manufacture manufacture A stirring equipment of an amine modified epoxy resin, a reflux condenser, a thermometer, and liquid dropping equipment, stirring heating was carried out and it dissolved in it at homogeneity. It cooled to 70 degrees C after that, and for 30 minutes was required and 4L (n-propanol) amine 70g isolated preparatively to liquid dropping equipment was dropped. In the meantime, reaction temperature was held at 70 degrees C. The amine modified epoxy resin of 68% of solid content was obtained by holding at 120 degrees C after dropping termination for 2 hours, and completing a reaction. The amine modified epoxy resin water dispersion (C2) of 40% of solid content was obtained by mixing 88% of formic acid 25 section to 1,000g of obtained resin, and fully stirring after adding water.

[0105] The plating steel plate which comes to give a galvanization or various zinc alloy plating was used for cold rolled sheet steel of 0.8mm of example of manufacture manufacture 10 board thickness of a phosphoric-acid zinc processing steel plate as a base material. The class of used plating steel plate and its cable address are shown in the after-mentioned table 2.

[0106] After having performed surface control (spray processing using "pre PAREN Z" by Nihon Parkerizing Co., Ltd.) after carrying out alkaline degreasing of the front face of the above-mentioned plating steel plate, and performing phosphoric-acid zinc processing (spray processing using the "PAL bond 3300" by Nihon Parkerizing Co., Ltd.) further, the various plating steel plates which rinsed, dried and performed phosphoric-acid zinc processing were obtained. Coating weight of a phosphoric-acid zinc processing coat was made into 1.5 g/m<sup>2</sup>.

[0107] The 12% titanium processing agent (A1) 50 of manufacture examples section of a metal finishing steel plate, the 20% zirconium hydrofluoric acid 5 section, the 30% acrylic resin water dispersion (C1) 10 section, and the deionized water 35 section were blended, and the after-treatment agent of an example 1 was obtained. The obtained after-treatment agent was applied so that the amount of desiccation coats might become 0.2 g/m<sup>2</sup> on the electrolytic-zinc-coated-carbon-steel-sheet front face which performed the above-mentioned phosphoric-acid zinc processing, it could be burned so that material temperature might become 100 degrees C in 5 seconds, and the surface treated steel sheet was obtained.

[0108] In examples 2-11 and one to example of comparison 3 examples 1, each surface treated steel sheet was obtained like the example 1 except considering as the after-treatment agent combination and the plating steel plate kind which are shown in the after-mentioned table 1.

[0109] About each test panel obtained as mentioned above, various tests were performed based on the following test method. The test result is shown in the after-mentioned table 1. The table address which shows the class of plating steel plate used in Table 1 in the after-mentioned table





